

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31422

(P2001-31422A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 G 23/053		C 0 1 G 23/053	4 G 0 4 7
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	4 G 0 6 9
35/02		35/02	J

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-205253

(22) 出願日 平成11年7月19日(1999.7.19)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 林 拓道

宮城県仙台市泉区南光台南3丁目21番18-503号

(72) 発明者 岩▲崎▼ 孝志

宮城県多賀城市東田中2丁目40番31-103号

(72) 発明者 小野寺 嘉郎

宮城県仙台市青葉区桜ヶ丘7丁目13番6号

(74) 復代理人 100102004

弁理士 須藤 政彦 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソポーラス酸化チタン多孔体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】触媒や触媒担体などに用いることができる、大きな細孔容積、高い比表面積を有するメソポーラス酸化チタン多孔体とその製造方法を提供する。

【解決手段】チタニウムテトラアルコキシドと水を混合したスラリーを100℃～350℃で水熱処理することにより、基本構造が一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0～1.5の値である)で表されるチタン酸化物からなり、平均細孔径が3～30nmで0.1～0.5cm³g⁻¹の細孔容積を有するアナターズ型メソポーラス酸化チタン多孔体を製造する。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】化学組成が、一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0~1.5の値である)で表されるメソポーラス酸化チタン多孔体。

【請求項2】細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ および平均細孔径が $3 \sim 30 \text{ nm}$ で示される請求項1記載のメソポーラス酸化チタン多孔体。

【請求項3】結晶型がアナタースである請求項1および2記載のメソポーラス酸化チタン多孔体。

【請求項4】チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して沈殿物を生成させ、水熱処理した生成物を濾過・水洗後、乾燥することを特徴とする一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0~1.5の値である)で表される請求項1記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項5】チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して沈殿物を生成させ、水熱処理した生成物を濾過・水洗後、乾燥することを特徴とする細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ および平均細孔径が $3 \sim 30 \text{ nm}$ で示される請求項2記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項6】チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して沈殿物を生成させ、水熱処理した生成物を濾過・水洗後、乾燥することを特徴とする結晶型がアナタースである請求項3記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項7】チタニウムテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥することを特徴とする一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0~1.5の値である)で表される請求項1記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項8】チタニウムテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥することを特徴とする細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ および平均細孔径が $3 \sim 30 \text{ nm}$ で示される請求項2記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項9】チタニウムテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥することを特徴とする結晶型がアナタースである請求項3記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項10】チタニウムテトラアルコキシドとして、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドを原料として使用することを特徴とする請求項4、5、6、7、8および9記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項11】水熱処理温度が $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項4、5、6、7、8、9および10記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方

2

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は細孔容積が大きく、メソポア領域の平均細孔径を有するメソポーラス酸化チタン多孔体およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、水熱合成処理により平均細孔径をメソポア領域に制御したメソポーラス酸化チタン多孔体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】1980年代の終わりから1990年代にかけて、新しい触媒担体としてケイ酸塩を対象に、比表面積を大きくかつ細孔の大きさを揃える目的で、鑄型として界面活性剤などを使用したメソポア多孔体の合成法が開発された(特願昭62-224934(1987)、Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1535(1990)、Nature, 359, 710(1992))。近年では、酸化チタンや他の金属酸化物にも鑄型合成法を適用した例が報告されている。これらの方法は鑄型である界面活性剤を加熱処理により除去する必要があり、高価な試薬を焼却除去する経済的な欠点に加え、同時に炭酸ガスや窒素酸化物などを排出する環境的な問題がある。酸化チタンは光照射による電荷分離を生じ、光エネルギーを化学エネルギーに変換する水の光分解触媒として従来から知られていたが、近年、電荷分離により生じた正孔による酸化反応により有機物を分解する脱臭・抗菌・防汚・防微作用を利用した光触媒としても注目されてきている。光触媒活性は、結晶型により差があり、アナタース型酸化チタンがもっとも活性が高い傾向にある。しかし、アナタースを結晶化させるために大気加熱処理を施す場合は 400°C 以上の加熱処理が必要であるが、このような高温では粒子径の増大をもたらすため比表面積が小さくなり、活性が低下することが知られている。これを克服するため、比表面積が大きいアナタース型酸化チタンを得るための合成プロセスの開発が望まれていた。

【0003】酸化チタン多孔体の合成例としては、いずれも鑄型合成法を用いたものであるが、以下のものが知られている。チタニウムテトライソプロポキシドとステアリンの錯体から加水分解して得られた沈殿物を焼成すると多孔性のアナタースを得ることができる(J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 3161(1998))。チタンのアルコキシドに対するステアリン酸のモル比を変化させることにより、平均細孔径を $5 \sim 15 \text{ nm}$ の範囲で制御できることが明らかにされている。しかしながら、鑄型試薬として高価なステアリン酸を使用しておりコストの面で問題があり、また、ポア形成のために 400°C で4時間焼成してステアリン酸を焼却除去する必要があるため、炭酸ガスや窒素酸化物を排出するという環境負荷の問題点もある。

(3)

3

【0004】このほか鋳型試薬としてドデシルリン酸を使用し、その溶液にチタニウムテトライソプロポキシドを加えたスラリーを80℃で5日間加熱し、生成物を真空濾過し、蒸留水による洗浄後、120℃で一晩乾燥させる方法が知られている。この場合、生成物は六方対称の形態のメソポーラに由来するX線回折パターンを示し、アナタースは得られていない(Chem. Mater. 10, 1468 (1998))。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような従来の多孔性酸化チタンがもつ欠点を克服し、細孔特性に優れ、かつ簡単な操作で容易に製造しうるメソポーラス酸化チタン多孔体を提供することを目的になされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メソポーラス多孔体として有用な酸化チタンについて鋭意研究を重ねた結果、チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して酸化チタンの加水分解物を生成させ、従来の大気加熱に比べより穏和な温度条件で処理できる、水熱条件下で処理することにより細孔特性に優れたアナタース型のメソポーラス酸化チタン多孔体が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は化学組成が、一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0~1.5の値である) で表されるメソポーラス酸化チタン多孔体およびその合成方法を提供するものである。本発明によれば、前記メソポーラス酸化チタンはチタニウムテトラアルコキシドと水を混合して沈殿物を生成させ、それを水熱処理し、得られた生成物を濾過・水洗後、乾燥させることにより製造することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のメソポーラス酸化チタン多孔体は、一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ で表される化学組成を有するものである。一般式において x は0~1.5の値である。本発明のメソポーラス酸化チタン多孔体は、細孔容積が大きく良好な細孔特性を有している。

【0009】本発明のメソポーラス酸化チタン多孔体は、1) チタニウムテトラアルコキシドの加水分解工程および2) 水熱処理工程を施すことによって製造することができる。

【0010】前記のチタニウムテトラアルコキシドの加水分解工程においては、チタニウムテトラアルコキシドを水溶液と混合することにより加水分解スラリーを製造することができる。水の使用量はチタニウムテトラアルコキシドの加水分解に必要な化学量論量以上であればよい。次にチタニウムテトラアルコキシド溶液を用意する。このチタニウムテトラアルコキシドとしては、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどを挙げることができる。例えば水にチタニウムテトラアルコキシド溶液

4

を滴下し、沈殿物を生成させることができる。チタン酸アルコキシド溶液に水を滴下しても沈殿物は得られる。混合するチタニウムテトラアルコキシド量は水に対するモル比として例えば200%以下、好ましくは100%以下の値が用いられる。沈殿物は必要に応じて濾過・水洗でき、あるいはエタノールなどの有機溶媒で洗浄して使っても良い。

【0011】次に水熱処理工程では、得られた沈殿物のスラリーを例えばテフロン内筒型反応容器、ガラスアンブル、オートクレーブなどの密封容器に移し、それを加熱することにより水熱処理を行うことができる。水熱生成物は濾過・水洗し、あるいはエタノールなどの有機溶媒で洗浄することにより副生溶解質を除去する。チタニウムテトラアルコキシドと水を混合して生成させた沈殿物を濾過・水洗した場合は、水熱処理後の生成物の濾過・水洗の工程を省略することもできる。

【0012】さらに、水熱生成物を乾燥するが、乾燥には一般的な乾燥機や乾燥剤の入ったデシケータを用い、例えば室温ないし200℃で乾燥することができる。また、スプレードライ方式あるいは凍結乾燥方式によっても乾燥できる。得られた生成物は微細な粒状の形態であるが、乾燥前に任意の形状に成形した後、乾燥しても良い。

【0013】このようにして得られたメソポーラス酸化チタン多孔体は、化学分析やX線回折、熱分析、赤外分光、走査型電子顕微鏡などの測定によって確認できる。例えば、熱分析により60℃付近のDTA吸熱ピークに相当する吸着水の減量から x 値を得ることができる。

【0014】本発明のメソポーラス酸化チタン多孔体の生成は、例えばX線回折測定により容易に確認することができる。銅管球、ニッケルフィルターを使用して測定した場合、(1) および (2) の工程で得られた生成物は、例えば $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ$ および 62.7° にそれぞれアナタースの(101)、(004)、(200)、(105)、(211) および (204) 回折線に対応するピークが認められるが、処理温度、時間などの合成条件により回折線ピーク強度が変化する。また、結晶の大きさは、例えば(101)回折線の半価幅から計算される結晶子の大きさにより見積もることができる。本発明のメソポーラス酸化チタン多孔体の細孔特性は、窒素ガス吸着測定から求めることができる。

【0015】

【発明の効果】本発明は次の効果を奏する。

(1) 従来の多孔性酸化チタンの製造法に比べ、鋳型となる界面活性剤を必要としないことから経済的な製造法である。

(2) 水熱処理温度を変えることにより3nm~30nmの範囲で平均細孔径を制御できる。

(3) 比較的穏和な水熱条件下での簡便な工程で得るこ

(4)

5

とができる。

(4) メソポー多孔質化に焼成工程を必要としないことから、炭酸ガスや窒素酸化物などの排出を伴わない。

(5) $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ の大きな細孔容積を有するメソポーラス酸化チタン多孔体が得られ、これは触媒、触媒担体、あるいは吸着・分離剤などとして有用である。

(6) アナタース型の結晶型を有し、光触媒として水分解反応、脱色反応、脱臭、抗菌、滅菌、殺菌、防汚、防微などの用途に用いることができ有用である。

【0016】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0017】実施例1

内容積300mlの耐圧テフロン製容器に40gのチタニウムテトライソプロポキシドと蒸留水200mlを加えて密封した後、20分間振蕩機を用いて振り混ぜた。その耐圧テフロン製容器を恒温槽に入れ、100℃において24時間保持した後、取り出して放冷し、反応生成物を濾過・水洗、デシケータを用い室温で乾燥して本発明製品1を得た。X線回折の結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にブロードなピークが認められた。(101)回折線の半価幅から求めた結晶子径は19.1nmであった。熱分析の減量値から求めたxの値は1.11であった。比表面積は $225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で、平均細孔径は4.6nmおよび細孔容積は $0.26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ のメソポーラス酸化チタン多孔体であった。

【0018】実施例2

水熱反応温度を150℃とした以外は実施例1に従って本発明製品2を得た。本発明製品のX線回折結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にブロードなピークが認められた。(101)回折線の半価幅から求めた結晶子径は23.0nmであった。熱分析減量値から求めたxの値は0.77であった。比表面積は $162 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は5.2nmであり、細孔容積は $0.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。

【0019】実施例3

水熱反応温度を200℃とした以外は実施例1に従って本発明製品3を得た。本発明製品のX線回折結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1°

6

、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にブロードなピークが認められた。(101)回折線の半価幅から求めた結晶子径は28.1nmであった。熱分析減量値から求めたxの値は0.52であった。比表面積は $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は8.4nmであり、細孔容積は $0.28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。

【0020】実施例4

水熱反応温度を250℃とした以外は実施例1に従って本発明製品4を得た。本発明製品のX線回折結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にブロードなピークが認められた。(101)回折線の半価幅から求めた結晶子径は34.5nmであった。熱分析減量値から求めたxの値は0.39であった。比表面積は $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は13.0nmであり、細孔容積は $0.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。

【0021】実施例5

水熱反応温度を300℃とした以外は実施例1に従って本発明製品5を得た。本発明製品のX線回折結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にシャープなピークが認められた。(101)回折線の半価幅から求めた結晶子径は92.1nmであった。熱分析減量値から求めたxの値は0.16であった。比表面積は $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は20.5nmであり、細孔容積は $0.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。

【0022】比較例1および2

市販の酸化チタンについて窒素吸着等温線を測定し、細孔特性を評価した。比較例製品1の酸化チタンは和光純薬(株)の試薬であり、ルチル型の酸化チタンであった。比較例製品2の酸化チタンはメルクの酸化チタンで結晶型はアナタース型であった。

【0023】

【表1】

【0024】市販の結晶性酸化チタンである比較例製品1および2は比表面積も $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下であり、細孔容積も $0.02 \sim 0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 程度と非常に小さい。一方、本発明製品は、水熱温度の増加とともに比表面積は225から $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで減少するのに対し平均細孔径は、4.6nmから20.5nmまで増加し、水熱温度などの水熱処理条件を変化させることにより細孔特性を制御できることを示している。また、細孔容積は $0.2 \sim 0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ の間の値であり、250℃の水熱温度で最大値を示した。水熱処理温度が100~200℃という比較的穏和な条件下で合成したものが比較的良好的な細孔特性値を示すことから、経済的

(5)

7

に優れた合成方法であると考えられる。特に、本発明製品1~4はこれらの比較例製品1、2に比べ、7~32倍の比表面積・細孔容積を有することに加え、平均細孔径は4.6nmから13.0nmの間の値であり、ナノ空間を利用した触媒・触媒担体、吸着・分離材あるいはカラム充填剤として有用と考えられる。

【0025】実施例6

20gのチタニウムテトラエトキシドと蒸留水200mlを耐圧テフロン製容器に加え、密封して20分間振蕩した後、恒温槽にて200℃において24時間保持した。耐圧テフロン製容器を取り出し、放冷後、生成物を濾過・水洗、エタノールで洗浄した後、デシケータを用い室温で乾燥し、4.1gの本発明製品を得た。X線回折結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にブロードなピークが認められた。熱分析減量値から求めたxの値は0.45であった。比表面積は $248\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は4.1nmであり、細孔容積は $0.26\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ であり、本発明製品1とほぼ同等な細孔特性を有しており、原料としてチタニウムテトラエトキシドを使用してもよいことが解る。

【0026】実施例7

20gのチタニウムテトラブキシドと蒸留水200mlを耐圧テフロン製容器に加え、密封して20分間振蕩した後、恒温槽にて200℃で24時間保持した。耐圧テフロン製容器を取り出し、放冷後、生成物を濾過・水洗、エタノールで洗浄した後、デシケータを用い室温で乾燥し、4.3gの本発明製品を得た。X線回折結果では、アナタース型酸化チタンの(101)、(004)、(200)、(105)、(211)および(204)に相当する $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にブロードなピークが認められた。熱分析減量値から求めたxの値は1.1であった。比表面積は $253\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は4.0nmであり、細孔容積は $0.25\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ であり、本発明製品1と同等の細孔特性を有しており、原料としてチタニウムテトラブキシドを使用してもよいことが解る。

【0027】実施例8

500mlのビーカーに200gのチタニウムテトライソプロポキシドと蒸留水200mlを混合した。得られた沈殿物を濾過・水洗した後、300mlの内容積の耐圧テフロン製容器に移し、水道水100mlを加えてス

8

ラリーとした後密封し、電気乾燥機に入れて200℃で6時間保持した。放冷後反応生成物を濾過した後、80℃で乾燥した。本発明製品のX線回折結果から、 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.1° および 62.7° にピークが観察され、アナタース型酸化チタンであることが認められた。熱分析減量値から求められたxの値は0.46であった。比表面積は $198\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。平均細孔径は6.3nmであり、細孔容積は $0.31\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ であった。

10 【0028】実施例9

実施例1の本発明製品1gを500mlビーカーに入れた 4×10^{-4} モル白金酸溶液250mlに添加し、室温で4時間400W高圧水銀ランプを用いて照射し、2wt.%白金担持メソポーラス酸化チタン多孔体触媒を作製した。本触媒0.3gとメタノール水溶液(メタノール：水体积比=1:3)600mlをパイレックス製内部照射型化学反応容器に加え、30℃の恒温槽中で高圧水銀ランプを用い紫外線を照射した。発生ガス量はガスビューレットを用いて測定し、ガスの組成はガスクロマトグラフィーにより求めたところ、水素ガス発生速度は 327 ml/h であり、優れた光触媒能を持つことが判明した。

20 【0029】比較例3

比較例2の製品1gを用い、実施例9と同様に操作して2wt.%白金担持酸化チタン触媒を作製した。本触媒0.3gを用いて実施例9と同様に水素ガス発生速度を求めたところ、 89 ml/h であった。

【0030】実施例10

実施例3の製品1gを用い、実施例9と同様に操作して2wt.%白金担持メソポーラス酸化チタン多孔体触媒を作製した。本触媒0.3gを用いて実施例9と同様に水素ガス発生速度を求めたところ、 408 ml/h であった。本実施例あるいは実施例9に示したように、本発明のメソポーラス酸化チタン多孔体を担体とした白金担持触媒は、比較例3の白金担持触媒よりもかなり水素ガス発生量が多く、本発明製品は白金担持触媒の担体として用いた場合、光触媒活性を高めることが判明した。

表1

型 品	水熱温度	触媒型	比表面積 (m^2g^{-1})	平均細孔径 (nm)	細孔容積 (cm^3g^{-1})
本発明製品1	100℃	アナタース	225	4.6	0.26
本発明製品2	150℃	アナタース	162	5.2	0.21
本発明製品3	200℃	アナタース	133	8.4	0.28
本発明製品4	250℃	アナタース	117	13.0	0.38
本発明製品5	300℃	アナタース	41	20.5	0.21
比較例製品1	和光触媒(株)	ルチル	7	11.4	0.02
比較例製品2	Mexcel	アナタース	10	12.0	0.03

40

(6)

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月31日(2000. 3. 31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソポーラ領域の平均細孔径を有するメソポーラス酸化チタン多孔体であって、次の工程；

1) チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して加水分解する工程、

2) 得られた加水分解物を水熱処理する工程、により製造してなる、化学組成が、一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$

(式中の x は0~1.5の値である)で表されるメソポーラス酸化チタン多孔体。

【請求項2】 細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ および平均細孔径が $3 \sim 30 \text{ nm}$ で示される請求項1記載のメソポーラス酸化チタン多孔体。

【請求項3】 結晶型がアナターズである請求項1または2記載のメソポーラス酸化チタン多孔体。

【請求項4】 請求項1記載のメソポーラス酸化チタン多孔体を、チタニウムテトラアルコキシドの加水分解工程、得られた加水分解物の水熱処理工程により製造する方法であって、チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して沈殿物を生成させ、水熱処理した生成物を濾過・水洗後、乾燥することを特徴とする一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0~1.5の値である)で表されるメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項5】 チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して沈殿物を生成させ、水熱処理した生成物を濾過・水洗後、乾燥することを特徴とする細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ および平均細孔径が $3 \sim 30 \text{ nm}$ で示される請求項4記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項6】 チタニウムテトラアルコキシドを水と混合して沈殿物を生成させ、水熱処理した生成物を濾過・水洗後、乾燥することを特徴とする結晶型がアナターズである請求項4記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項7】 請求項1記載のメソポーラス酸化チタン多孔体を、チタニウムテトラアルコキシドの加水分解工程、得られた加水分解物の水熱処理工程により製造する方法であって、チタニウムテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥することを特徴とする一般式 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (式中の x は0~1.5の値である)で表されるメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項8】 チタニウムテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥することを特徴とする細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ および平均細孔径が $3 \sim 30 \text{ nm}$ で示される請求項7記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項9】 チタニウムテトラアルコキシドと水の混合により得られた沈殿物を濾過・水洗した後、水を加えてスラリーとし、水熱処理して得られた生成物を乾燥することを特徴とする結晶型がアナターズである請求項7記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項10】 チタニウムテトラアルコキシドとして、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドを原料として使用することを特徴とする請求項4、5、6、7、8または9記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

【請求項11】 水熱処理温度が $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項4、5、6、7、8、9または10記載のメソポーラス酸化チタン多孔体の製造方法。

フロントページの続き

(72)発明者 蛭名 武雄
宮城県仙台市宮城野区清水沼2丁目3番6-202号

(72)発明者 長瀬 多加子
宮城県仙台市宮城野区宮千代2丁目8番4-101号

(72)発明者 鳥居 一雄
宮城県仙台市太白区西中田1丁目19番13号
Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CD01
4G069 AA08 BA04A BA04B BA27A
BA27B BA48A EC06X FB10